

С. С. Кость, С. И. Мирошниченко, Д. С. Терновая,
Н. В. Русакова, И. И. Желтвай, Ю. В. Коровин,
член-корреспондент НАН Украины В. И. Кальченко

Синтез, строение и свойства комплексов тербия с водорастворимыми фосфорсодержащими каликс[4]аренами

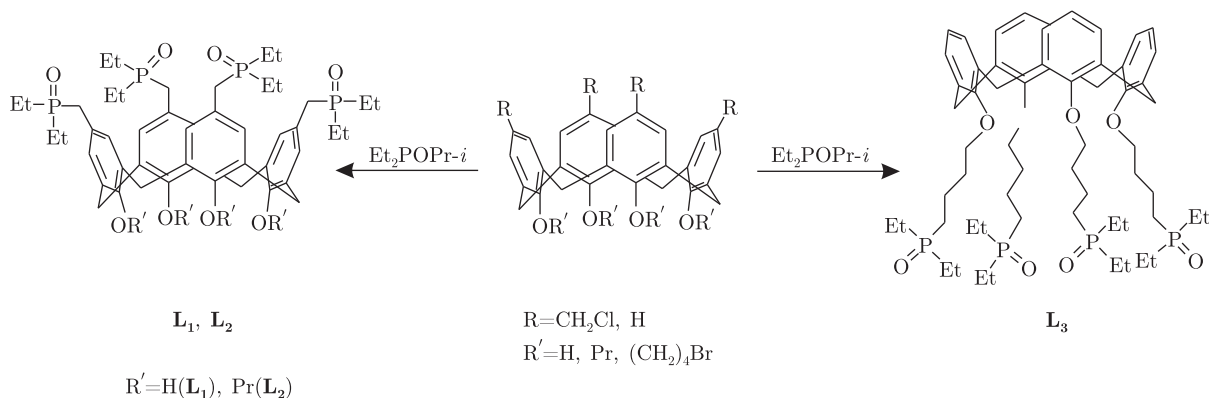
Отримано нові комплекси тербію з водорозчинними фосфоровмісними калікс [4]аренами. Вивчено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук у взаємозв'язку з їх будовою.

Каликс[*n*]арены [1] — макроциклические олигофенолы чашеобразного строения, способные образовывать супрамолекулярные комплексы типа гость–хозяин [2]. Возможность функционализации нижнего и/или верхнего обода каликсаренов открывает широкие перспективы дизайна молекул — “хозяев” для селективного распознавания, связывания, разделения катионов, анионов, нейтральных органических соединений [3, 4]. Каликс[*n*]арены, модифицированные фосфорсодержащими функциональными группами, образуют комплексы с органическими молекулами и катионами металлов, в том числе 4f- и 5f-элементами, и находят применение в создании катализаторов химических реакций, экстрагентов, химических сенсоров, ионселективных электродов, биологически активных соединений [5–8].

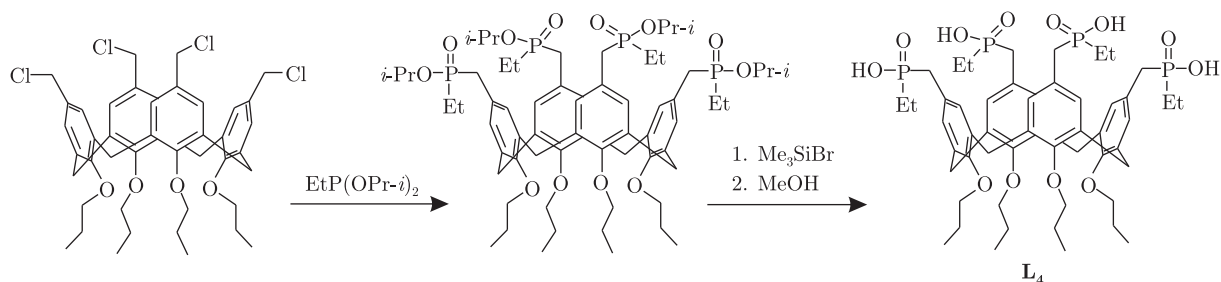
Целью данной работы являлось получение комплексов тербия на основе водорастворимых каликс[4]аренов, модифицированных нейтральными и отрицательно заряженными фосфорсодержащими группами, а также установление влияния строения каликсареновых лигандов на величину 4f-люминесценции иона Tb³⁺.

Водорастворимые лиганды **L**₁–**L**₅, содержащие на верхнем либо нижнем обода макроцикла гидрофильные фосфиноксидные группировки и группировки фосфиновой и фосфорной кислот, синтезированы по следующим схемам:

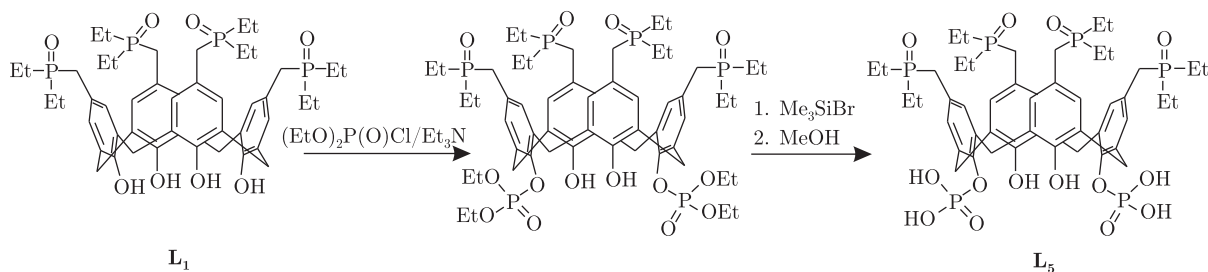
каликсарен-фосфиноксиды **L**₁, **L**₂, **L**₃ —



каликсарен-фосфиновой кислоты **L**₄ —



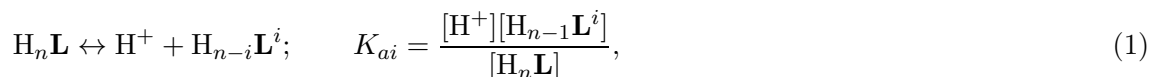
каликсарен-фосфорной кислоты **L**₅ —



Методики синтеза каликсаренов описаны в публикациях [9, 10]. Полученные вещества идентифицированы методами элементного анализа, абсорбционной, ЯМР ¹H и ³¹P спектроскопии. Исходный шестиводный хлорид тербия получали растворением навески его оксида высокой чистоты (99,98%) в HCl с последующим упариванием.

Комплексы иона Tb³⁺ с лигандами **L**₁, **L**₄, **L**₅ синтезировали следующим образом: к водному раствору хлорида тербия в соответствующем буфере, обеспечивающем pH 8,0 (**L**₁), pH 7,4 (**L**₄) и pH 7,4 (**L**₅), прибавляли водный раствор лиганда. Время образования комплексов при комнатной температуре составляет 60 мин, что определено по достижению максимального люминесцентного сигнала. Вместе с тем следует указать, что лиганды **L**₂ и **L**₃, не содержащие координирующих OH-групп на фенольных либо фосфорных фрагментах, не образуют комплексы с Tb³⁺, проявляющие 4f-люминесценцию. Методом молярных отношений и ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексах Tb:**L**₁ и Tb:**L**₄ = 1 : 1. С лигандом **L**₅, имеющим координирующие OH-группы одновременно у фенольных и фосфорных центров, соотношение Tb:**L**₅ = 2 : 1.

Известно, что кислотность OH-групп каликс[*n*]аренов играет важную роль в процессах комплексообразования [11]. Ввиду этого было проведено потенциметрическое титрование каликс[4]аренов **L**₁, **L**₄ и **L**₅, содержащих четыре (**L**₁ и **L**₄) и шесть (**L**₅) гидроксильных групп соответственно. Диссоциация лигандов описывается уравнением:



где $n = 4$ или 6 .

Кривые потенциметрического титрования и значения $\text{p}K_i$ в водно-метанольной среде для фосфорсодержащих каликс[4]аренов **L**₁, **L**₄ и **L**₅ определяли методом Бьерума (рис. 1) [12]. Для лигандов **L**₁, **L**₄ были рассчитаны все четыре константы диссоциации, а для **L**₅ — только $\text{p}K_{4-6}$. При этом в каликс[4]арене **L**₁ депротонированию подвергаются

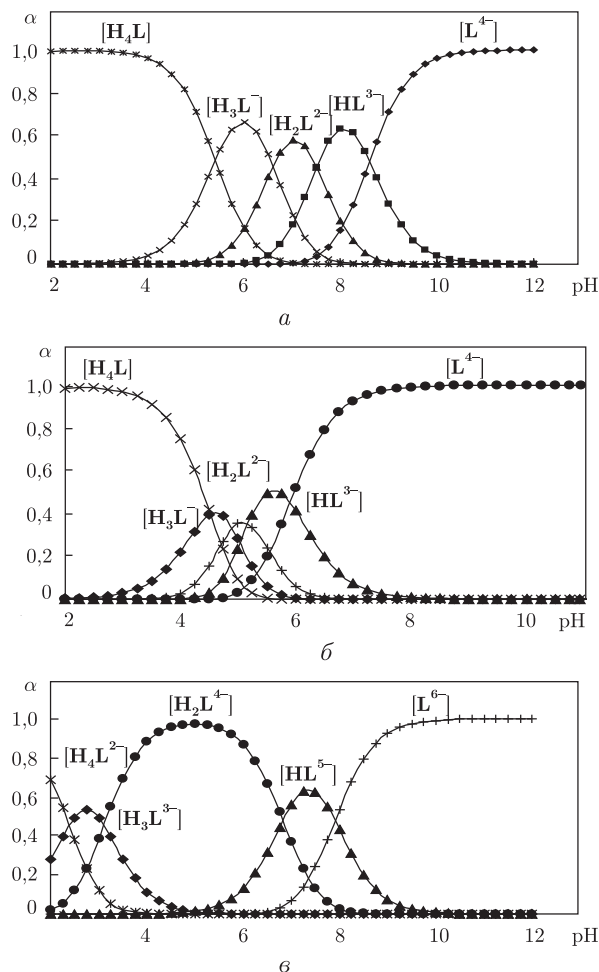


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования и величины pK для лигандов: *a* — L_1 : $pK_1 = 5,4 \pm 0,04$, $pK_2 = 6,6 \pm 0,04$, $pK_3 = 7,5 \pm 0,05$, $pK_4 = 8,6 \pm 0,07$; *б* — L_4 : $pK_1 = 4,5 \pm 0,05$, $pK_2 = 4,9 \pm 0,05$, $pK_3 = 5,2 \pm 0,05$, $pK_4 = 5,9 \pm 0,05$; *в* — L_5 : $pK_1 = 2,5 \pm 0,05$, $pK_2 = 2,9 \pm 0,05$, $pK_3 = 7,0 \pm 0,05$, $pK_4 = 8,0 \pm 0,05$ ($C_L = 10^{-2}$ моль/л, $I = 0,2$ моль/л [KCl])

фенольные OH-группы, в L_4 — OH-группы фрагментов фосфиновой кислоты, в L_5 — как фенольные OH-группы, так и OH-группы фрагментов фосфорной кислоты.

Интересно сопоставить константы кислотности фенольных групп каликсарена L_1 и ациклического аналога — 4-гидроксифенилфосфоновой кислоты [13]. Первая константа диссоциации лиганда L_1 ($pK_{a1} = 5,4$) и константа диссоциации фенольной OH-группы ациклического аналога ($pK_3 = 10,6$) различаются на пять порядков. Однако последующие константы диссоциации лиганда L_1 близки к константе диссоциации фенольной OH-группы 4-гидроксифенилфосфоновой кислоты.

В лиганде L_4 группы $P(O)(Et)OH$, расположенные на верхнем ободе макрокольца, менее кислые, чем группы $P(O)(OH)_2$ 4-гидроксифенилфосфоновой кислоты.

В каликс[4]арене L_5 первые четыре константы диссоциации относятся к ступенчатой диссоциации каждого из двух фрагментов фосфорной кислоты [13], а последние две — к диссоциации фенольных групп. Следует отметить, что константы депротонирования фенольных групп L_5 и L_1 (pK_{2-4}) достаточно близки.

Спектры поглощения каликс[4]аренов \mathbf{L}_1 – \mathbf{L}_5 характеризуются широкими расщепленными полосами в области $\lambda_{\text{макс}} = 270$ – 290 нм ($\varepsilon = (3$ – $10) \cdot 10^3$). Необходимо отметить, также наличие малоинтенсивных полос ($\varepsilon = (1$ – $4) \cdot 10^3$) в коротковолновой области спектров ($\lambda_{\text{макс}} = 260$ – 270 нм), аналогичных полосам поглощения ациклических фенилфосфонатов и фосфиноксидов [14].

Каликс[4]арен \mathbf{L}_1 характеризуется, кроме того, полосой в области $\lambda \approx 330$ нм ($\varepsilon \approx 2 \cdot 10^3$), максимальная энергия которой соответствует наиболее депротонированной форме лиганда и исчезает при комплексообразовании. Так как энергия полосы не зависит от иона лантанида, она может быть отнесена к внутрiligандным переносам заряда [15]. В спектрах поглощения лигандов \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_5 наблюдается слабое “плечо” при $\lambda \approx 310$ нм, которое с увеличением pH претерпевает изменения, согласующиеся с кислотной диссоциацией фенольных ОН-групп [12, 15].

Образование комплексов тербия с \mathbf{L}_1 , \mathbf{L}_4 и \mathbf{L}_5 приводит к изменению формы, интенсивности и положению максимумов спектров поглощения. Так, в спектрах Tb — \mathbf{L}_1 и Tb — \mathbf{L}_5 наиболее широкая полоса претерпевает гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda = 2$ нм) с небольшим увеличением интенсивности поглощения. Плечо $\lambda_{\text{макс}} = 310$ нм смещается батохромно для Tb — \mathbf{L}_1 и гипсохромно для Tb — \mathbf{L}_5 ($\Delta\lambda = 3$ – 4 нм), что подтверждает участие фенольных групп в комплексообразовании. В комплексе Tb — \mathbf{L}_4 характеристическая полоса макроцикла каликс[4]арена не претерпевает существенных изменений, тогда как полосы $\lambda_1 = 261$ нм и $\lambda_2 = 267$ нм фосфорных фрагментов [15], по которым происходит комплексообразование, батохромно смещаются на 2 нм с гипохромным эффектом, вырождаясь в плечи.

Все исследованные каликс[4]арены обладают молекулярной люминесценцией в области 350–500 нм ($\lambda_{\text{макс}} \approx 420$ – 430 нм). Установлено подобие между спектрами поглощения и спектрами возбуждения 4f-люминесценции комплексов, что свидетельствует о внутримолекулярном переносе энергии от органической части молекулы комплекса к иону лантанида. Следует отметить, что при комплексообразовании максимумы молекулярной люминесценции снижаются по интенсивности до 70, 10 и 15% для лигандов \mathbf{L}_1 , \mathbf{L}_4 , и \mathbf{L}_5 соответственно, подтверждая различную эффективность переноса энергии в рассматриваемых системах.

В комплексах Tb³⁺ с \mathbf{L}_1 , и \mathbf{L}_5 наблюдаются три полосы 4f-люминесценции, соответствующие переходам с возбужденного уровня ⁵D₄ на подуровни основного мультиплетта ⁷F_n (рис. 2). В комплексе Tb³⁺ с каликс[4]ареном \mathbf{L}_1 удалось зафиксировать только наиболее интенсивную полосу $\lambda_{\text{макс}} = 550$ нм (переход ⁵D₄ → ⁷F₅), так как наблюдается перекрывание молекулярной люминесценции и коротковолновой полосы, отвечающей сверхчувствительному переходу (СЧП) ⁵D₄ → ⁷F₆. В комплексе Tb — \mathbf{L}_5 полоса СЧП характеризуется $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм, а в случае Tb — \mathbf{L}_4 полоса СЧП расщепляется на 2 компоненты с $\lambda_{\text{макс}} = 488$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 496$ нм. Данное расщепление свидетельствует об изменении симметрии комплекса, при координации металла по верхнему либо нижнему ободу макроцикла. Наиболее интенсивной является полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 546$ нм (Tb — \mathbf{L}_5) и $\lambda_{\text{макс}} = 543$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 551$ нм (Tb — \mathbf{L}_4) (переход ⁵D₄ → ⁷F₅). Наблюдаются также относительно слабая полоса перехода ⁵D₄ → ⁷F₄ ($\lambda_{\text{макс}} = 586$ нм). Наибольший сигнал 4f-люминесценции обнаруживается для комплекса Tb с \mathbf{L}_4 , а наименьший — с \mathbf{L}_1 . Этот факт можно объяснить влиянием молекул растворителя на величину интенсивности 4f-люминесценции. Поскольку в комплексе каликсарена \mathbf{L}_1 Ln³⁺ находится вне полости макроцикла и насыщает свою координационную сферу за счет молекул растворителя (воды), то высокий уровень колебательной энергии ($E\nu_{\text{OH}} \approx 3300$ – 3600 см⁻¹) последних приводит к безызлучательным потерям энергии во-

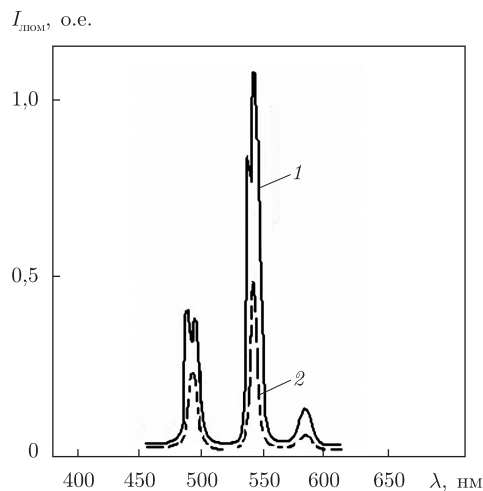


Рис. 2. Спектры 4f-люминесценции Tb – L₄ (1) и Tb – L₅ (2) ($\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм, $C_{\text{Tb}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, H₂O)

збуждення і тушення 4f-люминесценції. В то жє время об'ємніє етильніє групи в L₄ заслоняють Tb³⁺ от молекул розворителя.

Таким образом, в работе были исследованы кислотно-основные и спектрально-люминесцентные свойства комплексов тербия с водорастворимыми каликс[4]аренами, содержащими нейтральные и отрицательно заряженные фосфорсодержащие металлокоординирующие группировки на верхнем и/или нижнем ободе макроцикла. Установлено, что комплексы каликсарендифосфорной и каликсарентетрафосфиновой кислот с тербием проявляют 4f-люминесценцию, которая интересна с точки зрения изучения механизмов координации лантанидов и внутримолекулярного переноса энергии в комплексах.

1. Gutsche C. D. In Calixarenes Revisited // Monographs in Supramolecular Chemistry / Ed. by J. F. Stoddart. – Cambridge: Royal Soc. Chem., 1998. – P. 75–98.
2. Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield J., Vicens J. Calixarenes 2001. – Dordrecht: Kluwer, 2001. – 683 p.
3. Lumetta G. J., Rogers R. D., Gopalan A. S. Calixarenes for Separations. – Washington: Amer. Chem. Soc., 2000. – 366 p.
4. Vicens J., Harrowfield J., Baklouti L. Calixarenes in the Nanoworld. – Berlin: Springer, 2007. – 395 p.
5. Cherenok S., Dutasta J.-P., Kalchenko V. Phosphorus-containing chiral macrocycles (review) // Curr. Org. Chem. – 2006. – **10**. – P. 2307–2331.
6. Zielenkiewicz W., Marcinowicz A., Cherenok S. et al. Phosphorylated calixarenes as receptors of L-amino acids and dipeptides: calorimetric determination of Gibbs energy, enthalpy and entropy of complexation // Supramol. Chem. – 2006. – **18**. – P. 167–176.
7. Kalchenko O., Marcinowicz A., Poznanski J. et al. Complexation of the upper rim phosphorylated calix[4]arenes with uracil derivatives in water-containing solution // J. Phys. Org. Chem. – 2005. – **18**. – P. 578–585.
8. Atamas L., Klimchuk O., Rudzevich V. et al. New organophosphorus calix[4]arene ionophores for trivalent lanthanide and actinide cations // J. Supr. Chem. – 2002. – **2**. – P. 421–427.
9. Torgov V. G., Us T. V., Korda T. M. et al. A Ru/Zn synergism in extraction of ruthenium by calixarene phosphine oxides // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – **62**. – P. 51–58.
10. Пат. 84625 Україна, МПК С 07 F 9/30. Етилгідроксифосфонілметилтетра-пропоксикалік[4]арен як комплексоутворювач амінокислот. – Заявл. 06.02.2007; Опубл. 10.11.2008.
11. Arnaud-Neu F., Barrett G., Harris S. J. et al. Cation complexation by chemically modified calixarenes. 5. Protonation constants for calixarene carboxylates and stability constants of their alkali and alkaline-earth complexes // Inorg. Chem. – 1993. – **32**, No 12. – P. 2644–2650.
12. Matsumiya H., Terazono Y., Iki N. Acid-base properties of sulfur-bridged calix[4]arenes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 2002. – **2** – P. 1166–1172.

13. *Martell A. E., Smith R. M.* Critical Stability Constants. Vol. 3. – New York; London: Plenum Press, 1977. – 495 p.
14. *Jaffe H. H., Freedman L. D.* The ultraviolet absorption spectra of arylphosphonic and diarylphosphinic acids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – **74**. – P. 1069–1071.
15. *Bünzli J.-C. G., Ihringer F.* Photophysical properties of lanthanide dinuclear complexes with *p*-nitro-calix[8]arene // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – **246**. – P. 195–205.

*Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського
НАН України, Одеса
Інститут органічної хімії НАН України, Київ*

Поступило в редакцію 27.02.2009

**S. S. Kost, S. I. Miroshnichenko, D. S. Ternovaya, N. V. Rusakova,
I. I. Zheltvai, Yu. V. Korovin, Corresponding Member of the NAS of Ukraine
V. I. Kalchenko**

Synthesis, structure, and properties of complexes of Tb with water-soluble P-containing calix[4]arenes”

New terbium complexes with water-soluble phosphorus-containing calix[4]arenes are obtained. Spectral-luminescent properties of the obtained compounds are studied in intercommunication with their structure.